

N84-20340

L-TM 77388

(0110-265)

File Copy

Annalen der Physik. 7. Folge. Band 30. Heft 4. 1979. S. 253-265

J. A. Barth Leipzig

Stationäre und nichtstationäre nichtlineare optische Spektroskopie an Oberflächenpolaritonen

Von H. E. PONATH

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Inhaltsübersicht: Es wird eine phänomenologische Theorie zur Ausbreitung nichtstationärer elektromagnetischer Oberflächenwellen entlang der Grenzfläche zweier homogener isotroper Medien entwickelt. Die verkürzten Wellengleichungen für Oberflächenwellen, die durch äußere Kräfte (nichtlineare Polarisierungen und Materiefluktuationen) getrieben werden, werden aufgestellt. Am Beispiel der spontanen und stimulierten Ramanstreuung an Oberflächenpolaritonen wird die Beschreibung nichtlinearer optischer Effekte durch verkürzte Wellengleichungen dargelegt.

Stationary and Nonstationary Nonlinear Optical Spectroscopy on Surface Polaritons

Abstract. A phenomenological theory is given for nonstationary electromagnetic surface waves propagating along the boundary plane between two homogeneous isotropic media. The shortened wave equations are derived for surface waves driven by external forces (nonlinear polarizations and fluctuations of the matter). The description of nonlinear optical effects using shortened wave equations is demonstrated in the case of the spontaneous and stimulated Raman scattering processes on surface polaritons.

1. Einleitung

Die unikalen Eigenschaften von Kristallschichten, Dunnschichtstrukturen und ganz allgemein von Grenzflächengrenzen spielen bei einer Vielzahl physikalischer Geräte eine entscheidende Rolle. Deshalb wurde in den letzten Jahren zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften und Materialparametern eine Reihe effektiver Methoden erarbeitet [1-3], unter denen insbesondere zur Analyse von optischen Oberflächenschwingungen (Oberflächenpolaritonen) die lineare optische Methode der unvollständigen Totalreflexion (ATR) [1, 4, 5] mit Erfolg angewandt wurde. Neben den aus der integrierten Optik bekannten Prinzipien der Einkopplung und Anregung von Oberflächenwellen [6], wie z.B. durch spezielle optische Anpassungsstücke [7] oder durch periodische Gitterstrukturen auf den zu untersuchenden Oberflächen [8], wurden in den letzten Jahren auch eine Reihe stationärer nichtlinearer optischer Experimente [9-12] durchgeführt und vorgeschlagen. Mit diesen Methoden gelingt — im Gegensatz zur ATR — prinzipiell die

Anregung von Oberflächenwellen mit relativ großen Wellenzahlen $k(1/\epsilon \gg k \gg \frac{\omega}{c}) \sqrt{\epsilon_\infty}$.

(a Gitterkonstante). Außerdem ist zu erwarten, daß eine nichtlineare aktive Oberflächenwellenspektroskopie — ähnlich wie im Falle der ARS an Volumenphononen — einen erheblichen Gewinn an Signallerleistung bringt sowie Aussagen über nichtlineare Suszeptibilitäten in Oberflächennähe (Erdringtiefe von der Größenordnung k^{-1}) ermöglicht.

Bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen entlang von Oberflächen (oder Grenzflächen bzw. in Schichten) ist eine wesentlich größere Information über die Oberflächeneigenschaften des Materials zu erwarten, als sie aus Untersuchungen mit Volumenwellen gewonnen werden kann. Damit liegt eine Übertragung der bekannten stationären und nichtstationären Methoden der linearen und nichtlinearen optischen Spektroskopie auf die Untersuchung von Oberflächen-Energiezuständen, Dämpfungs- bzw. Relaxationsparametern und anderer Materialkonstanten nahe. Die Vielfalt der physikalischen und andersartigen (z. B. biologischen) Situationen, bei denen die Kenntnis des Oberflächenzustandes der Materie von Wichtigkeit ist (auch unter Berücksichtigung angeregter Oberflächenenergieniveaus) legt die Vermutung nahe, daß eine optische Oberflächenwellen-Spektroskopie durchaus in der Lage ist, Beiträge zur Klärung des einen oder anderen durch Oberflächeneffekte hervorgerufenen physikalischen Erscheinungsbildes zu liefern.

In dieser Arbeit soll eine allgemeine nichtstationäre phänomenologische Theorie der Ausbreitung von Oberflächenwellen an der Grenzschicht zweier isotroper Medien dargestellt werden, wobei eine äußere (z. B. nichtlineare) Anregung der Wellen berücksichtigt werden soll. Das in [13] entwickelte Verfahren für die aktive Spektroskopie soll hier verallgemeinert werden. Insbesondere soll die Methode der verkürzten Wellengleichungen für Oberflächenwellen entwickelt und — stellvertretend für die nichtlineare Spektroskopie — an den Beispielen der Ramanstreuung diskutiert werden.

2. Nichtstationäre Oberflächenwellen

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Aufstellung verkürzter nichtstationärer Wellengleichungen für von außen getriebene Oberflächenwellen. Dazu betrachten wir zwei durch die Grenzfläche $z = 0$ getrennte isotrope homogene nichtmagnetische Medien $r = 1$ ($z > 0$) und $r = 2$ ($z < 0$), deren elektrische Felder $E^{(r)}(r, t) = E^{(r+)} + E^{(r-)}$ beiderseits der Grenzfläche den Wellengleichungen genügen

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega) \right) E^{(r+)}(r, \omega) = F^{(r+)}(r, \omega). \quad (1)$$

$F^{(r+)}$ bezeichnet die äußere (z. B. vorgegebene) Treiberkraft und soll vorerst nicht weiter spezifiziert werden. Es enthält insbesondere alle nichtlinearen Polarisierungen, Materiefluktuationen (auch allgemein alle Fluktuationen von Material- und geometrischen Parametern, wie z. B. $\delta\epsilon_r$ und Oberflächenrauigkeitsfluktuationen) und Feldfluktuationen, auch gewisse nicht im homogenen Anteil von (1) erfaßte lineare Polarisations- (z. B. von Beimengungen) und Stromanteile. Die Lösungen von (1) für $z > 0$

$$E^{(r+)}(r, t) = \int \frac{d^3k d\omega}{(2\pi)^4} \left\{ \frac{u^{(r)}(\omega, \mathbf{k}_r)}{z_r + (-1)^r i k_z} + \frac{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r F^{(r+)}(\omega, \mathbf{k}) - \mathbf{k}(\mathbf{k} F^{(r-)}(\omega, \mathbf{k}))}{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \left(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \right)} \right\} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (2)$$

$$u^{(r)}(\omega, \mathbf{k}_r) \equiv \sqrt{k_r^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega)}, \quad \mathbf{k}_r \equiv (k_x, k_y), \quad r_c \equiv (r, y), \quad \mathbf{k} = (k_r, z), \quad \mathbf{r} = (r, z).$$

besitzen zwei Arten, nämlich die speziellen inhomogenen Lösungen, die den Wellen mit den absorptionsfreien Dispersionsrelationen $k = c\omega^{-1} \sqrt{\epsilon_r(\omega)}$ entsprechen (s. z. B. [2, S. 106]). In der Klammer in (2) und in den zugehörigen homogenen Lösungen (s. z. B. [2, S. 106])

von (1), die die senkrecht zur Grenzfläche gedämpften Oberflächenwellen mit den vorerst noch unbestimmten Amplituden $u^{(r)}$ darstellen:

$$E_0^{(r+)}(r, t) = \int \frac{d^2 k_\tau d\omega}{(2\pi)^3} u^{(r)}(\omega, k_\tau) e^{i(-1)^r k_\tau r} \quad (2a)$$

Diese 6 Größen $u_\alpha^{(r)}(\omega, k_\tau)$, $\alpha = x, y, z$ sind so zu wählen, daß die Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} E_1^{(1+)}(r, z = +0, t) &= E_1^{(2+)}(r, z = -0, t), \\ H_1^{(1+)}(r, z = +0, t) &= H_1^{(2+)}(r, z = -0, t) \end{aligned} \quad (3)$$

erfüllt sind; weiterhin ziehen wir noch die zwei Gleichungen

$$\operatorname{div} D^{(r+)}(r, \omega) = 0$$

mit

$$D^{(r+)} = \epsilon_r E^{(r+)} + 4\pi P_{NL}^{(r+)} = \epsilon_r E^{(r+)} + \frac{c^2}{\omega^2} F^{(r+)}(r, \omega)$$

heran und erhalten

$$u_1^{(1)} - u_1^{(2)} = - \int \frac{dk_z}{2\pi} A_\tau(\omega, k), \quad (4a)$$

$$i\kappa_1 u_1^{(1)} + i\kappa_2 u_1^{(2)} + k_\tau(u_z^{(1)} - u_z^{(2)}) = \int \frac{dk_z}{2\pi} \{k_z A_\tau - k_\tau A_z\}, \quad (4b)$$

$$k_\tau u_1^{(1)} - i\kappa_1 u_z^{(1)} = 0, \quad (4c)$$

$$k_\tau u_1^{(2)} + i\kappa_2 u_z^{(2)} = 0, \quad (4d)$$

$$A^{(r)}(\omega, k) \equiv \frac{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r F^{(r+)} - k(k F^{(r+)})}{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \left(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r\right)}, \quad A \equiv A^{(1)} - A^{(2)}. \quad (4e)$$

Die Bestimmung der Größen $u_\alpha^{(r)}$ in Abhängigkeit von den Treiberkräften $F^{(r+)}$ ergibt ($\tau, \sigma = 1, 2$):

$$\begin{aligned} u_1^{(1)}(\omega, k_\tau) &= \\ &= \int \frac{dk_z}{2\pi} \frac{k_\tau(\kappa_2 - \kappa_1 + ik_z)(k_\sigma A_\sigma) - ik_\tau k_\sigma^2 A_z - (k_\sigma^2 - \kappa_1 \kappa_2) [(k_z - i\kappa_2) A_\tau - k_\tau A_z]}{(\kappa_1 + \kappa_2)(k_\sigma^2 - \kappa_1 \kappa_2)}, \\ u_1^{(2)}(\omega, k_\tau) &= u_1^{(1)} + \int \frac{dk_z}{2\pi} A_\tau \quad r = 1, 2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$u_z^{(r)}(\omega, k_\tau) = \int \frac{dk_z}{2\pi} \frac{\left\{(-1)^r \kappa_{3-r} k_z + i \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{3-r}\right\} (k_\sigma A_\sigma) + (-1)^r \kappa_{3-r} k_\sigma^2 A_z}{(\kappa_1 + \kappa_2)(k_\sigma^2 - \kappa_1 \kappa_2)}.$$

Dabei lassen sich die Nenner unter dem Integranden auch dergestalt umformen:

$$\begin{aligned} (\kappa_1 + \kappa_2)(k_\sigma^2 - \kappa_1 \kappa_2) &= \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_1 \kappa_2 + \epsilon_2 \kappa_1) \\ &= \frac{\omega^2 (\kappa_1 - \kappa_2) (\epsilon_1 + \epsilon_2)}{c^2 (k_c^2 + \kappa_1 \kappa_2)} \left\{ k_c^2 - \frac{\omega^2 \epsilon_1 \epsilon_2}{c^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Mit (5), (6) wird offensichtlich, daß die Felder (2a) der (absorption-freien) Dispersionsrelation [5]

$$k_{\sigma M}^2 = \frac{\omega_M^2}{c^2} \lim_{\epsilon_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)_M, \quad \text{d.h.} \quad \omega_M(k_{\sigma M}), \quad (7)$$

genügen und daß es sich damit um Oberflächenwellen handelt. Wir nehmen weiterhin stets an, daß $\epsilon_{1M} < 0$ sei und daß bei ω_M gilt $(\epsilon_1 + \epsilon_2)_M < 0$.

Zur Aufstellung einer Bewegungsgleichung für die Oberflächenfelder betrachten wir deren Fouriertransformierte (2)

$$E_0^{(+)}(\omega, k) = \frac{u^{(+)}(\omega, k_r)}{z_r(\omega, k_r) + (-1)^r i k_z} \quad (8)$$

und erhalten mit (6) (5), (4e) und $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r = k_z^2 + k_r^2$,

$$\left(k_\sigma^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) E_0^{(+)}(\omega, k) = \frac{1}{z_r + (-1)^r i k_z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk'_z}{2\pi} \frac{R'_{\beta}(\omega, k_r, k'_z) F_\beta^{(-)}(\omega, k_r, k'_z)}{(k'_z - i z_r)(k'_z + i z_r)} \quad (9)$$

$r, j = 1, 2, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.$

Diese aus der homogenen Lösung von (2) entstandene Gleichung stellt die Fouriertransformierte der inhomogenen Differentialgleichung für Oberflächenwellen dar, d.h. ist die die Übergangsbedingungen (3) befriedigende fouriertransformierte Oberflächen-Wellengleichung, aus (9) muß bei Abspaltung schneller Frequenzanteile die verkürzte Oberflächenwellen-Bewegungsgleichung erhalten werden. Die Matrix R'_{β} läßt sich mit (4e) und (5) berechnen:

$$\begin{aligned} R'_{\beta}(\omega, k) = & \frac{(-1)^{j+1} (k_\sigma^2 + z_1 z_2) c^4}{(z_1 + z_2) (\epsilon_1 + \epsilon_2) \epsilon_j \omega^4} \left\{ [(-1)^r z_{3-r} - i k_z] (k_\sigma^2 - z_1 z_2) \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j \delta_{\beta 3} \right. \\ & + [(z_1 - z_2) z_j^2 + i \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j k_z - (-1)^r z_{3-r} (k_\sigma^2 - z_1 z_2)] k_\alpha k_\beta \\ & + [(z_1 - z_2) k_z - i k_\sigma^2 + i (k_\sigma^2 - z_1 z_2)] \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j k_\alpha \delta_{\beta 3} \\ & + [k_z \{ i k_z + (-1)^r z_r \} (z_j^2 - z_{3-r}^2) - i (k_\sigma^2 - z_{3-r}^2) (z_j^2 + k_z^2)] \delta_{\alpha 1} k_\beta \\ & \left. + [i k_z + (-1)^r z_r] (k_z^2 + z_{3-r}^2) \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3} \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Wir unterziehen die Fourierkoeffizienten in (9) einer Reihenentwicklung nach $\omega = \omega_M$, $k_x = k_{xM}$, $k_y = k_{yM}$ und Γ_r , wobei der Entwicklungspunkt (M) auf der absorptionsfreien Dispersionskurve (7) $\omega_M(k_{\sigma M})$ liegt, und erhalten unter der vereinfachenden Annahme, daß nur $\epsilon_1(\omega = i\Gamma_1)$ komplex sei und nur eine einzige Dämpfungskonstante Γ_1 besitze,

$$\left(k_\sigma^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon} \right) = 2k_{\sigma M} \{ -v_M^{-1}(\omega - \omega_M) + e_M(k_\sigma - k_{\sigma M}) + v_M^{-1} \Gamma_M \} - \dots \quad (11)$$

$$v_M^{-1} = \left(\frac{d\omega}{dk_\sigma} \right)_M^{-1} = \frac{1}{2k_{\sigma M} c^2} \left(\frac{d(\omega^2 \tilde{\epsilon})}{d\omega} \right)_M, \quad \Gamma_M = \frac{\omega_M^2 \Gamma_1}{2c^2 k_{\sigma M}} \left(\frac{d\tilde{\epsilon}}{d\omega} \right) \Gamma_1 = \left(1 - \frac{v}{v_1} \right) \Gamma_1,$$

$$\tilde{\epsilon} \equiv \epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1}, \quad e_M \equiv \kappa_{\sigma M} k_{\sigma M}^{-1}, \quad v_M \equiv \left(\frac{v}{k_\sigma} \right)_M.$$

v_M , v_p sind Gruppen- und Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle. Γ_M ist die (Frequenz-)Linienbreite, Γ_p ist die TO-Linienbreite, $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_{TO}^2/(\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\Gamma_1)$ bzw. für Metalle die Plasmonendämpfungskonstante $\Gamma_p = \gamma = \frac{1}{2} - \Omega_p^2\omega^{-1}(\omega - i\Gamma_1)^{-1}$ (ε_2 ist reell). Bei Abspaltung schneller Längs- und Zirkulardrehungen ω_r , ω_0 (Summation über $r = x, y, z$)

$$E_0^{(r+)}(r, t) = e_r A_r^{(r)}(r, t) e^{i(\omega_0 t - \omega_r r_r) + (-1)^r \kappa_r^0 z}, \quad (12)$$

$$\kappa_r^0 \equiv \sqrt{u_r^2 - \frac{\omega_0^2}{c^2} \varepsilon_r(\omega_0)},$$

ergibt die Fourierrücktransformation der linken Seite von Gl. (9) unter Mitnahme der ersten Entwicklungsordnung (11)

$$\int \frac{d^3 k d\omega}{(2\pi)^4} \left\{ k_\sigma^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\varepsilon}(\omega) \right\} E_{s0}^{(r+)}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

$$= 2il \left\{ \bar{v}_M^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + e_M \text{grad}_{r_r} - i\bar{v}_M^{-1}(\omega_M - \omega_0 + i\Gamma_M) \right. \quad (13)$$

$$\left. + i e_M(k_{\sigma M} - \omega_0) \right\} A_s^{(r)}(r, t) e^{i(\omega_0 t - \omega_r r_r) + (-1)^r \kappa_r^0 z}$$

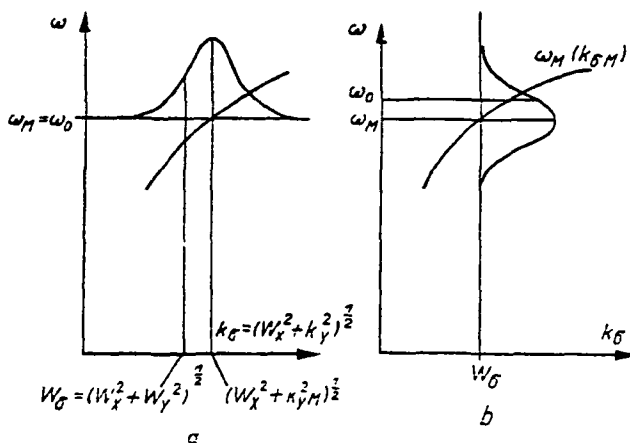


Abb. 1 Betrachtung der Linienform im k -Raum (a) und im Frequenzraum (b)

Die schnellen Frequenzen ω_0 , ω_r können je nach dem experimentell vorliegenden Sachverhalt, noch zu ω_M , $k_{\sigma M}$ in Beziehung gebracht werden; es ergeben sich insbesondere aus (13) die beiden Spezialfälle:

a) Linienform im k -Raum (Abb. 1a):

$\omega_0 = \omega_M$, $\omega_r = k_{\sigma M}$ seien festgehalten, aber bezüglich u_r ergibt sich um das mit (7) vorgegebene $k_{\mu M}(\omega_M, k_{\sigma M})$ eine k -Raum-Linienform zu

$$-2k_{\mu M}(k_{\mu M} - \omega_\mu) \div \left(\frac{\omega_0^2}{c^2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}(\omega_0)} \right) \Gamma_1 \right). \quad (14a)$$

Dieser Fall ist für die k -Raum-Spektroskopie von Interesse.

b) Linienform im Frequenzraum (Abb. 1b):

$\omega_r = k_{rM}$ sind festgehalten, es existiert eine Frequenz-Linienform um $\omega_M(\omega_r)$

$$2\omega_r v_M^{-1}(\omega_M(\omega_r) - \omega_0 + i\Gamma_M). \quad (13b)$$

In gleicher Weise soll der Koeffizient vor $F_\beta^{(1+)}$ auf der rechten Seite von (9) am Entwicklungspunkt (M) entwickelt werden, wobei wir uns auf das Glied in nullter Ordnung beschränken. Mit

$$F^{(1+)}(\omega, k_r, k_z) = \int_0^\infty dz' F^{(1+)}(\omega, k_r, z') e^{ik_z z'}$$

(und analog für $r = 2$ mit den Grenzen $-\infty \dots 0$) ergibt die Fourierrücktransformation der rechten Seite von (9) (wie bei Gl. (13))

$$\begin{aligned} & e^{-i\gamma_r x_r^M z} \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_z'}{2\pi} \left\{ \int_0^\infty dz' \frac{R_{\beta}^{r1}(M, k_z') e^{ik_z' z'} F_\beta^{(1+)}(t, r, z')}{(k_z' + i\gamma_1^M)(k_z' - i\gamma_1^M)} \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^0 dz' \frac{R_{\beta}^{r2}(M, k_z') e^{ik_z' z'} F_\beta^{(2+)}(t, r, z')}{(k_z' + i\gamma_2^M)(k_z' - i\gamma_2^M)} \right\}, \quad (14) \\ & R_{\beta}^{rj}(M, k_z') \equiv R_{\beta}^{rj}(\omega_M, k_{rM}, k_z'), \quad \gamma_r^M \equiv \sqrt{k_{rM}^2 - \frac{\omega_M^2}{c^2} \epsilon_{rM}} \end{aligned}$$

Die komplexe Integration von (14) über k_z' ergibt mit (13)

$$\begin{aligned} & \left(v_M^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + e_M \text{grad}_{r_r} - i v_M^{-1}(\omega_M - \omega_0 + i\Gamma_M) + i e_M(k_{rM} - \omega_0) \right) A_\beta^{(r)}(t, r_t) \\ & = \frac{-i}{4k_{rM}} e^{-i(\omega_M - \omega_0 + i\Gamma_M)t} (-1)^r (\gamma_r^M - \gamma_r^0) z \left\{ \frac{R_{\beta}^{r1}}{\gamma_1^M} \int_0^\infty F_\beta^{(1+)}(t, r_t, z') e^{-\gamma_1^M z'} dz' \right. \\ & \left. + \frac{R_{\beta}^{r2}}{\gamma_2^M} \int_{-\infty}^0 F_\beta^{(2+)}(t, r_t, z') e^{-\gamma_2^M z'} dz' \right\}. \quad (15) \end{aligned}$$

Da die linke Seite von Gl. (15) bei Verwendung von (12) unabhängig von z ist, muß der z -abhängige Faktor in (15)

$$\exp \{(-1)^r (\gamma_r^M - \gamma_r^0) z\} \approx 1$$

sein. Die Separation von z mit dem Ansatz (12) führt also nur zum Ziel, wenn mit $z \lesssim z_{\max} \approx 3(\gamma_r^0)^{-1}$ im Bereich der Linienbreite $|\omega_M - \omega_0| \approx 3\Gamma_M$ Bedingung

$$3 \left| \frac{\gamma_r^M - \gamma_r^0}{\gamma_r^0} \right| \approx \frac{10\omega_x}{(\gamma_r^0)^2} \left(\frac{1}{v_M} - \frac{1}{v_p} \right) \Gamma_1 \ll 1 \quad (16a)$$

erfüllt ist, was wir im folgenden stets annehmen wollen. Damit stellt (15) die allgemeine Form der nichtstationären Bewegungsgleichung für die langsamen Feldamplituden $A_\beta^{(r)}$ der Oberflächenwelle beiderseits der Grenzfläche $z = 0$, wobei die Treiberkräfte $F_\beta^{(r)}$ noch von beliebiger Form sein können. Die Matrix $R_{\beta}^{rj} \equiv R_{\beta}^{rj}(\omega_M, k_{rM}) (-1)^{j-1}$ ergibt sich mit (10) zu

$$R_{\beta}^{rj} = \left(\frac{4\gamma_r \gamma_j \epsilon_1 c^2}{(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) \omega^2} \right) \begin{pmatrix} -k_x^2 & -k_x k_y & (-1)^j \gamma_{j-1}^2 k_x \\ -k_x k_y & -k_y^2 & (-1)^j \gamma_{j-1}^2 k_y \\ (-1)^{j-1} i \gamma_{j-1} k_x & (-1)^{j-1} i \gamma_{j-1} k_y & (-1)^{j-1} \gamma_{j-1}^2 k_z \end{pmatrix}$$

Die Vernachlässigung der 2. Ableitungen der langsamen Amplituden in (15) ist nur dann eine gute Näherung, wenn die Impulslänge der Treiberimpulse T_z z.B. nicht kleiner ist als

$$T_z^0 \gg \frac{\epsilon_M F_M^{-1}}{2\omega_M c |\epsilon_M|} \left(\frac{\partial^2 \omega^2}{\partial \omega^2} \right)_M \quad (16a)$$

sind. Wegen des glatten Verlaufes der Oberflächenwellen-Dispersionskurve liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Volumepolaritonen vor.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch ein einfaches Beispiel betrachtet. Es sei nur im Medium $z > 0$ eine äußere treibende Kraft vorhanden, deren Amplitude innerhalb des interessierenden z -Bereiches ($z \sim 3\kappa_1^{-1}$) nicht von z abhängt:

$$F^{(1+)}(t, \mathbf{r}) = F_0^{(1+)}(t, x) e^{i(\omega_0 t - \kappa_x x) - i\omega_0 z}, \quad (18a)$$

$$F^{(2+)} = 0, \quad \mathbf{w}_\tau = (w_x, 0).$$

Mit $\mathbf{w}_0 = \mathbf{k}_{0M}$ und Gl. (13b), (15) ergibt sich

$$\left\{ v_M^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} - i v_M^{-1} (\omega_M - \omega_0 + i\Gamma_M) \right\} A_x^{(r)}(t, x) = \frac{-i}{4w_x \kappa_1^M (\kappa_1^M + i w_x)} R_{\alpha\beta}^{(1)} F_{0\beta}^{(1+)}(t, x), \quad (18)$$

wobei mit (16a) der Faktor $\exp(-\{\kappa_1^M - \kappa_1^0\}z)$ vernachlässigt wurde. Eine solche Vereinfachung (18a) ist wohl für biharmonische Treiberkräfte [13] möglich, nicht aber für die stimulierte Ramanstreuung an Oberflächenpolaritonen.

3. Nichtlineare Spektroskopie an Oberflächenwellen

Mit der nichtstationären Bewegungsgleichung für die Oberflächenfelder (12), (15) gelingt ganz analog zum Fall der Volumenspektroskopie, eine allgemeine Beschreibung nichtlinearer optischer Oberflächeneffekte mit Hilfe verkürzter Wellengleichungen. Die spontane und stimulierte Ramanspektroskopie, die kohärente aktive Ramanspektroskopie [13] und der ramaninduzierte Kerreffekt, die inverse Ramanstreuung und die Zweiphotonenabsorption (an Oberflächenexzitonen), d. h. sowohl nichtlineare Frequenzmisch- bzw. Verstärkungsprozesse als auch durch Polarisationsfluktuationen hervorgerufene Streuprozesse lassen sich prinzipiell ebenso zur Untersuchung der Oberflächenphononen bzw. -polaritonen heranziehen, d. h. als spektroskopische Untersuchungsmethoden für Oberflächen ausbauen. In diesem Abschnitt soll zuerst am Beispiel des nichtstationären RIKE danach an der aus den Polarisationsfluktuationen entstehenden Ramanstreuung das prinzipielle Vorgehen erläutert werden, wobei wir uns auf die Aufstellung der Grundgleichungen beschränken wollen.

3.1. Ramaninduzierter Kerreffekt an Oberflächenpolaritonen¹⁾

Im Medium 1 ($z > 0$) werden die Oberflächenwellen durch die elliptisch polarisierte Laserstrahlung der Amplitude A_L und die Stokeswelle A_S^* biharmonisch gepumpt, so daß in Gl. (18) die Treiberkraft

$$F_{0\alpha}^{(1+)}(t, x) = \frac{4\pi\omega_M^2}{c^2} \{ \kappa_1^4 A_L(\tau_L) A_S^{I*}(\tau_S) \}_{z=0}, \quad F_{0\beta}^{(2+)} = 0 \quad (19a)$$

$$\tau_L \equiv \{ t - v_M^{-1} z, z=0 \} = t - v_M k_x^{-1} v_M^{-1}, \quad \alpha = L, S$$

$$Z_\alpha \equiv \alpha \sin \Theta_\alpha + \beta \cos \Theta_\alpha, \quad \sin \Theta_\alpha \equiv v_M k_x^{-1} \cos \Theta_\alpha, \quad \cos \Theta_\alpha \equiv v_M k_y^{-1} \sin \Theta_\alpha, \quad \alpha = L, S$$

¹⁾ Die aktive Ramanstreuung wird in [13] ausführlich diskutiert. Der Spezialfall des RIKE soll deshalb hier nur kurz behandelt werden.

und $\omega \equiv k_L - k_s \equiv (\omega_x, 0, \omega_z)$, $\omega_0 \equiv \omega_L - \omega_s$ als vorgegeben angesehen werden sollen. Die Größe χ_s bezeichnet die mit den Polarisations-Einheitsvektoren der entsprechenden Felder gefaltete nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung. Die Stokeswelle im Medium (1) setzt sich aus der linear polarisierten Pumpwelle A_S^I und der dazu senkrecht polarisierten Signalwelle A_S^{II} zusammen [14]:

$$E_S^{(-)}(t, \mathbf{r}) = (e_S^I A_S^I(\tau_S) + e_S^{II} A_S^{II}(t, x, z)) e^{i(\omega_S t - k_S r)}, \quad (e_S^I e_S^{II}) = 0. \quad (20)$$

Unter der Annahme, daß ω_M genügend weit von allen Resonanzstellen entfernt liegt und die Suszeptibilitäten 3. Ordnung vernachlässigbar seien (insbesondere auch χ_0 wegen der Pumplichtpolarisationsvariante [14]) ergibt sich mit der Abkürzung

$$B(t, x) = \chi_s A_s^{(1)*}(t, x)$$

aus (18), (19) und der nichtstationären Wellengleichung für die Stokes-Signalwelle

$$\left(v_M^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} + v_M^{-1} (\omega_M - \omega_0 - i\Gamma_M) \right) B(t, x) = g_M A_L^I(\tau_L) A_S^I(\tau_S), \quad (21a)$$

$$\left(\frac{k_S^2}{k_s} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{k_S^2}{k_s} \frac{\partial}{\partial z} + u_S^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \right) A_S^{II}(x, z, t) = - \frac{2\pi i \omega_S^2}{c^2 k_s} \quad (21b)$$

$$\times B(t, x) A_L(\tau_L) e^{-i(\omega_1^0 + i\omega_z)z},$$

$$g_M \equiv \left(\frac{i\omega_S c^2 \omega_x (\varepsilon_2 \chi_x^2 - \varepsilon_1 \chi_z^2)}{\omega_M^2 (\varepsilon_1 - n\omega_z) (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)} \right)_M, \quad \omega_x = \frac{\omega_M}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)_M^{1/2}.$$

Dieses nichtstationäre Gleichungssystem läßt sich bei vorgegebenen Pumpimpulsen bei Vorgabe der Randbedingungen

$$A_S^{II}(t, x, z=0) = 0, A_S^{II}(t, x=0, z) = 0, B(x=0, t) = 0$$

elementar integrieren [13]: es unterscheidet sich vom verkürzten Feldgleichungssystem des RIKE an Volumen-Polaritonen durch den Kopplungsfaktor g_M und den Faktor $\exp(-i\omega_1^0 z - i\omega_z z)$ in (21b), wobei mit $\omega_1^0 z$ die Querdämpfung der Oberflächenwelle erfaßt wird und mit $\omega_z z$ eine Modulation der Signalwelle in z -Richtung zustande kommt, wenn die Pumpwellen L, S (18a), (19) die Oberflächenwelle nur mit der Wellenvektorfehlpassung ω_z treiben.

3.2. Ramanstreuung an Oberflächenpolaritonen

Die Berechnung von Streuprozessen setzt die Einführung von klassischen Fluktuationsgrößen $g^{(+)}(r, t)$ voraus [16]. In Analogie zur Ramanstreuung an Volumenpolaritonen [15, 17] nehmen wir an, daß für den Aufbau der Stokeswelle die Materie-Fluktuationen der Polarisation in den Medien 1 und 2 allein von Bedeutung sind. Diese sind in der Wellengleichung (1) in $F^{(+)}(r, t)$ enthalten:

$$F^{(+)}(r, \omega) \rightarrow F^{(+)}(r, \omega) + \frac{4\pi\omega^2}{c^2} g^{(+)}(r, \omega).$$

$F^{(+)}$ bezeichnet im folgenden wieder die äußeren Treiberkräfte. Der Korrelator der Fluktuationsquellen wird durch das Fluktuations-Dissipationstheorem [16] gegeben

$$\langle g_i^{(+)}(r, \omega) g_j^{(-)}(r', \omega') \rangle = 2\hbar \varepsilon_r'' \text{cth } \zeta \delta_{ij} \delta_{rs} \delta(r - r') \delta(\omega - \omega'), \quad (22)$$

$$\zeta \equiv \hbar\omega(2k_B T)^{-1}$$

Hierbei ist $\text{cth } \zeta = \bar{n}_\omega - (\bar{n}_\omega + 1)$, $\bar{n}_\omega \equiv (e^{\zeta} - 1)^{-1}$. Da die quantenmechanische Betrachtung ergibt, daß bei der Registrierung des Stokes-Streuprozesses nur der Anteil $(\bar{n}_\omega + 1)$ von Bedeutung ist [17], soll $\text{cth } \zeta$ weiterhin durch $(\bar{n}_\omega + 1)$ ersetzt werden. In dieser klassischen Beschreibung ist die Reihenfolge der Fluktuationsgrößen in (22) vertauschbar.

Im Kleinsignalfall ergeben sich aus (15) und aus der Stokeswellengleichung mit Vernachlässigung der „langsamen“ Amplituden für das Oberflächenpolaritonenfeld und die Fluktuationen

$$E_r^{(r+)}(r, t) = \int \frac{dk_y}{2\pi} A_r^{(r)}(t, x, k_y) e^{i(\omega_r t - u_x x + (-1)^r \kappa_r^0 z - i k_y y},$$

$$g_r^{(1+)}(r, t) = \int \frac{dk_y}{2\pi} \tilde{g}_r(t, x, z, k_y) e^{i(\omega_r t - u_x x - u_z z - i k_y y}$$

und für das Laser- bzw. Stokesfeld

$$E_L^{(1+)}(r, t) = e_L A_L(t - u_L^{-1} Z_L) e^{i(\omega_L^0 t - k_L^0 z)},$$

$$E_S^{(1+)}(r, t) = \int \frac{dk_S^y}{2\pi} e_S A_S(t, x, z, k_S^y) e^{i(\omega_S^0 t - k_S^0 x - k_S^0 z - i k_S^y y},$$

$$\omega_0 \equiv \omega_L^0 - \omega_S^0, \omega \equiv k_L^0 - k_S^0 = (w_x, k_y, w_z), k_y = -k_S^y$$

$$k_S = (k_S^0 x, k_S^y, k_S^0 z), (\kappa_r^0(\omega_0, w_x, k_y))^2 = u_x^2 + k_y^2 - \frac{\omega_0^2}{c^2} \epsilon_r(\omega_0)$$

die nichtstationären Bewegungsgleichungen im Medium $z > 0$:

$$\left\{ v_M^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} - i v_M^{-1} (\omega_M - \omega_0 + i \Gamma_M) \right\} A_r^{(r)}(t, x, k_y)$$

$$= -i \frac{\pi \omega_M^2}{w_x c^2 \kappa_1^M} R_{\mu\nu}^{r1} \cdot \left\{ \chi_r^* A_L(\tau_L) \int_0^\infty A_S^*(t, x, k_y, z') e^{-(\kappa_1^M + i u_z) z'} dz' \right. \quad (23a)$$

$$\left. + \int_0^\infty \tilde{g}_r(t, x, k_y, z') e^{-(\kappa_1^M + i u_z) z'} dz' \right\},$$

$$\left(\frac{k_S^0 x}{k_S^0} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{k_S^0 z}{k_S^0} \frac{\partial}{\partial z} + u_S^{-1} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_S \right) A_S(t, x, z, k_S^y)$$

$$= \frac{-2\pi i \omega_S^0}{c^2 k_S} \delta_{r1} \chi_r^* A_r^{(r)}(t, x, k_y) A_L(\tau_L) e^{-(\kappa_1^0 + i u_z) z}. \quad (23b)$$

Dabei wurde angenommen, daß ϵ_2 reell sei und $g_j^{(2+)}$ entfällt. Nur das Medium $z > 0$ besitze eine nichtlineare Suszeptibilität χ . Mit der Fluktuationskraft \tilde{g}_r sind auch $A_r^{(r)}$, A_S stochastische Größen. Gl. (23a) entspricht einer Langevin-Bewegungsgleichung. Der erste Summand auf der rechten Seite von Gl. (23a) ist im Falle der stimulierten Streuung von Bedeutung und kann bei der spontanen Streuung vernachlässigt werden. Die stimulierte Stokesamplitude A_S , die im Gebiet $0 \leq z \leq \kappa_1^{-1}$ anwächst, treibt (mit dem Gewichtsfaktor $\exp(-\kappa_1 z)$ multipliziert und integriert) das Polaritonenfeld zu beiden Seiten der Grenzfläche $z = 0$. Jedoch mit (23b) geht davon nur der Anteil von $z > 0$ in die Triebkraft für die Stokesamplitude ein, hier bezeichnet κ_1 den linearen Absorptionskoeffizienten bei ω_0 , der die Schwelle des stimulierten Prozesses beeinflußt. Im Falle $0 < \kappa_1 (\ll \kappa_1)$ muß hier in $A_L(\tau_L)$ die lineare Pumplichtabsorption (im Gegensatz zur Streuung an Volumnpolaritonen [18]; Einstrahlung gerad, daß $k_L^x \neq 0$) nicht berücksichtigt werden, da der Streuprozess nur im Gebiet $0 \leq z \leq \kappa_1^{-1}$ erfolgt. Dieser Umstand erleichtert schon die Berechnung des stationären Prozesses wesentlich.

3.2.1. Stationäre spontane Ramanstreuung

Für die stationäre spontane Stokesstreuung im Oberflächenpolaritonen-Absorptionsgebiet ($\partial/\partial x \ll v_M^{-1}\Gamma_M$) gestaltet sich mit $k_y^0 = 0$ (Beobachtungsrichtung senkrecht zur Oberfläche) die Lösung von (23a, b) besonders einfach:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \alpha_S\right) A_S(\omega_S, k_S, z) = -i \frac{2\pi^2 \omega_S^2 \omega_M^2 v_M A_L \chi_M R_{11}^{11*}}{c^4 k_S^0 w_x \chi_1^M (\omega_M - \omega_0 - i\Gamma_M)} \times \int_0^\infty dz' \bar{g}_s^*(\omega, k_x, z') \exp[-(\kappa_1^M - i\omega_z) z' - (\kappa_1^M + i\omega_z) z],$$

$$S_S(z) = \frac{cn_S}{2\pi} \langle E_S^{(+)}(r, t) E_S^{(-)}(r, t) \rangle = \int \frac{d\omega_S}{2\pi} \int d\Omega_S B_S(\omega_S, \Omega_S, z), \quad (24a)$$

$$\langle A_S(\omega_S, k_S, z) A_S^*(\omega'_S, k'_S, z) \rangle = R_S(\omega_S, k_S, z) \delta(\omega_S - \omega'_S) \delta(k_S - k'_S). \quad (24b)$$

$$B_S(\omega_S, \Omega_S, z) \equiv \frac{\omega_S^2 n_S^2 \cos \Theta_S}{c(2\pi)^6} R_S(\omega_S, k_S, z) = \frac{8 \pi \hbar \varepsilon_1''(\omega_M) (\bar{n}(\omega_M) + 1) n_S \omega_S^4 \omega_M^2 v_M^2 \chi_{2,M}^2 (u_x^2 + \kappa_2^2)_M}{n_L [(\omega_M - \omega_0)^2 + \Gamma_M^2] [(\kappa_1^M - \alpha_S)^2 + \omega_z^2] (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)_M u_x^2 \chi_1^M} \times |\chi_1 w_x + i \chi_3 \chi_{2,M}^2 \cdot I_L \cdot |e^{-(\kappa_1 + i\omega_z)z} - e^{-\alpha_S z}|^2, \quad (25)$$

$$\Theta_S = 0^\circ, \alpha_S \neq \kappa_1^M, w_x = k_L^{0x}, w_z = k_L^{0z} - k_S^0, I_L \equiv \frac{cn_L}{2\pi} |A_L|^2.$$

Die Größe $\Omega_S = k_S/k_S$ bezeichnet den Raumwinkel, in den gestreut wird. Die in der z-Richtung gestreute Spektraldichte B_S wächst bis $z \approx 3\kappa_1^{-1}$ an und ist mit $\cos \omega_z z$ moduliert. Für $\alpha_S \rightarrow 0$, $z \gg \kappa_1^{-1}$ erreicht B_S seinen Maximalwert, der letzte Betrag in (25) erreicht den Wert 1. Der Faktor $[w_x v_M (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)_M]^{-1/2}$ strebt bei der Oberflächenwellengrenzfrequenz ($\omega_z \rightarrow \infty$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rightarrow 0$) gegen einen endlichen Grenzwert (beachte (7)), dieser Sachverhalt ist mit (21a, b) für $g_M v_M$ in gleicher Weise gültig.

Die mit (23), (25) gegebene Beschreibung des spontanen Ramaneffektes an Oberflächenpolaritonen ist, ebenso wie im Falle der Volumenpolaritonen, sehr anschaulich, die in [12.] diskutierten stationären Spezialfälle sind in (23), (25) bzw. im allgemeinen Fall der Gl. (15) enthalten.

3.2.2. Stationäre stimulierte Ramanstreuung

Mit (23a, b) und $\alpha_S = 0$ sowie der Näherung $\frac{\partial}{\partial x} \ll \Gamma_M v_M^{-1}$ ist die stationäre Bewegungsgleichung für $A_S(\omega, x, z, k_S^0) \equiv A_S(x, z)$ zu lösen ($\kappa_1^0 \approx \kappa_1^M \equiv$

$$\left(\frac{k_S^{0x}}{k_S^0} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{k_S^{0z}}{k_S^0} \frac{\partial}{\partial z}\right) A_S(x, z) = -i C_S A_L B(x) e^{-(\kappa_1 + i\omega_z)x} \quad (26a)$$

$$B(x) = a(x) + g(x), \quad (26b)$$

$$B(x) \equiv \chi_v A_v^{(1)}(\omega, k_y, x), \quad g(x) \equiv \Theta(x) C_v \int_0^\infty \bar{g}_v(\omega, k_y, x, z') \times \exp[-(\kappa_1 - i\omega_z) z'] dz',$$

$$\chi_v \equiv v_M^{-1} (\omega_M - \omega) + i\Gamma_M, \quad a(x) \equiv C_v \chi_v A_L$$

$$C_v \equiv \frac{2\pi^2 \omega_L}{n_L^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2} \chi_v R_{11}^{11}, \quad C_S \equiv \frac{2\pi^2 \omega_S^2}{c^2 k_S^0}, \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (26c)$$

$$C_v \equiv \frac{2\pi^2 \omega_L}{n_L^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2} \chi_v R_{11}^{11}, \quad C_S \equiv \frac{2\pi^2 \omega_S^2}{c^2 k_S^0}, \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Es ergibt sich ($k_x^{(0)} = k_z^{(0)} \neq 0$):

$$A_S(x, z) = - \frac{k_x^{(0)}}{k_S^{(0)}} C_S A_L \int_{x-q^{-1}z}^x d\xi B(\xi) e^{-\xi} e^{-(\nu_1 + i\nu_2)(x-\xi)} \quad (27)$$

und die Randbedingungen $A_S(x, z=0) = 0$ und $A_S(x=0, z) = 0$ sowie $B(0) = 0$ werden erfüllt. Durch Integration von (27) über z und anschließender Differentiation ergibt sich mit (26c)

$$\left(\frac{d}{dx} + (\nu_1 - i\nu_2) q \right) a(x) = GB(x) = G(a(x) + g(x)). \quad (28)$$

$$G \equiv -i \frac{\pi^2 \omega_M^2 \omega_S^2}{\alpha_r \nu_1^2 k_S^2 w_x c^4} \chi_\mu R_{\mu\nu}^{11*} \chi_\nu |A_L|^2,$$

aus deren Lösung (Randbedingung $a(0) = 0$) sich mit (26b) und (27) die Streuamplitude errechnet:

$$A_S(x, z) = \frac{-ik_S^0 C_S A_L}{k_S^{(0)}(G - 2q\nu_1)} \left[\int_0^{q^{-1}z} d\xi \cdot g(x - \xi) \{ G e^{[G - q(\nu_1 - i\nu_2)\xi]} - 2q\nu_1 e^{q(\nu_1 + i\nu_2)\xi} \} \right. \\ \left. + (1 - e^{-(G - 2q\nu_1)q^{-1}z}) \int_{q^{-1}z}^x d\xi g(x - \xi) e^{[G - q(\nu_1 - i\nu_2)\xi]} \right] e^{-(\nu_1 + i\nu_2)x}. \quad (29)$$

Der erste Integralausdruck in (29) ist unabhängig von x , d.h. nur der zweite Ausdruck wird zu einer Verstärkung der Streuwelle langs x führen können. Unter Verwendung der Korrelatoren (22) ergibt sich mit dem zweiten Integralausdruck in (29) die x -Abhängigkeit der Streuintensität (analog zu (24a, b)) für $x > q^{-1}z$:

$$\langle A_S(x, z) A_S(x, z) \rangle \sim |e^{(Gq^{-1} - 2\nu_1)z} - 1|^2 (e^{2\text{Re}(G - q\nu_1/r - q^{-1}z)} - 1) \quad (30)$$

(für $x < q^{-1}z$ verschwindet dieser x -abhängige Beitrag, siehe (29)). Für $z = 0$ und für $z = qx$ wird (30) verschwinden. Eine stimulierte Streustrahlung (Verstärkung) langs x ist prinzipiell nur in solchen k_S -Richtungen möglich, wo der Verstärkungsfaktor

$$2\text{Re}G > 2q\nu_1 \quad (31)$$

ist, d.h. (wegen $\nu_1 > \text{Re}G$) nur in oberflächennahen Richtungen $k_S^{(0)} \ll k_x^{(0)}$. Die Querdämpfung $2q\nu_1$ spielt hier also die Rolle einer Schwelle für die SRS an Oberflächenpolaritonen. Einerseits wird A_S direkt durch die quergedämpfte Oberflächenwelle getrieben (und diese Querdämpfung bewirkt in k_S -Richtung eine Dämpfung von A_S um $q\nu_1$), zum anderen aber wird die Treiberkraft $B(x)$ selbst wieder durch A_S getrieben, so daß sich $2q\nu_1$ als Schwelle ergibt. Der Ausdruck für die positive Verstärkung $2\text{Re}G$ (siehe 28) besitzt die übliche aus der SRS an Volumenpolaritonen bekannte Gestalt, wobei hier aber die Linsenform ν_1 um die Oberflächendispersionskurve $\omega_{SL}(\omega = k_x c)$ zentriert ist und die Matrix $R_{\mu\nu}^{11}$ die Effektivität charakterisiert (Kopplungsparameter) mit der die Oberflächenwellen durch äußere (nichtlineare) Kräfte getrieben werden. Im Unterschied zu [12] (Licholt u.a.) wurde in (30) $k_S^{(0)} \neq 0$ vorausgesetzt, so daß sich das Schwellverhalten der SRS für verschiedene k_S -Richtungen bzw. die SRS-Indikatoren im Π -Raum $r = 1$ mit (29) ergibt. Effektiv ist die SRS an Oberflächenwellen jedoch nur dann, wenn k_L und k_S in der Oberfläche liegen ($k_L^z = 0$) und in diesen Fall wird die in (26a) vernachlässigte lineare Absorption α_S für die Schwelle verantwortlich.

In den Abschnitten 3.1. und 3.2. wurden die Grundgleichungen für die Signalwellen stets nur innerhalb des Mediums 1 ($z > 0$) formuliert. Zum Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment müssen noch die geometrischen und energetischen Übergangsbedingungen (Fresnelschen Formeln zwischen den Medien) berücksichtigt werden.

A. Schlußbemerkung

Die dargelegte Methode zur Aufstellung von verkürzten nicht-stationären Wellengleichungen für elektromagnetische Oberflächenwellen ist nicht nur auf den Fall einer Grenzfläche anwendbar, sondern kann durchaus bei zwei und mehreren Grenzflächen, d. h. z. B. bei Mehrschichtsystemen Verwendung finden. Der mathematische Aufwand erhöht sich dergestalt, daß jede weitere Grenzfläche den Grad des aus den Randbedingungen folgenden Gleichungssystems (4a-d) um sechs erhöht. Auch die Dispersionsrelationen nehmen eine sehr komplizierte Gestalt an [5, 9, 12-13]. Trotz dieses Aufwandes ist die Aufstellung verkürzter nichtstationärer Bewegungsgleichungen analog zu (15) wünschenswert, da damit das zeitliche und räumliche Verhalten der Felder in einfachster Weise beschrieben werden kann und auch prinzipiell das Fluktuationsverhalten von Materie und Feld durch Gleichungen von Langevin-Typ erfaßt werden kann. In ähnlicher Weise lassen sich auch die mit anderen fluktuierenden Materialparametern oder die mit der Grenzflächenrauigkeit verbundenen Effekte, wie z. B. Kopplung von Volumen- und Oberflächenwellen, durch Mitnahme stochastischer inhomogener Treiberkräfte in den langsamen Feld-Bewegungsgleichungen beschreiben, was wir an anderer Stelle darlegen werden.

In dieser Arbeit wurden nur nichtlineare spektroskopische Verfahren betrachtet, bei denen die elektromagnetischen Oberflächenfelder nur mit der Polarisation der Materie wechselwirkten. Das dargelegte Verfahren läßt sich jedoch auch auf solche Fälle erweitern, wo im Medium 1 oder 2 invertierte Zustände vorliegen, so daß die Verstärkung laufender bzw. die Generation stehender Oberflächenwellenmoden zu diskutieren wäre, bzw. wo ganz analog zum Volumenfall, auch die Dynamik der Inversionsgleichung für die Oberflächenzustände in die Rechnung einbezogen werden mußte.

Literaturverzeichnis

- [1] A. OTTO, Z. Phys. **216**, 398 (1968), Festkörperprobleme XIV, 1 (1974) Pergamon, Vieweg
- [2] C. B. DUKE u. R. L. PARK, Phys. Today **25**, 23 (1972).
- [3] H. IBACH, Phys. Rev. Lett. **24**, 1416 (1970)
- [4] A. S. BARKER, Phys. Rev. Lett. **28**, 892 (1972)
- [5] R. RUPPIN u. R. ENGLMAN, Rep. Progr. Phys. **33**, 149 (1970),
V. M. AGRANOVICH, Usp. Fiz. Nauk **113**, 199 (1975);
G. BORSTEL, H. J. FALGE u. A. OTTO, Springer tracts Mod. Phys. **74**, 107 (1974),
G. BORSTEL u. H. J. FALGE, Phys. Status Solidi (b) **83**, 11 (1977).
- [6] H. KOGELNIK, An Introduction to Integrated Optics, IEEE Trans. MTT **23**, 2 (1975); Usp. Fiz. Nauk **121**, 695 (1977).
- [7] R. ULRICH, JOSA **60**, 1337 (1970); **61**, 1467 (1971).
- [8] K. OGAWA, W. S. C. CHANG, B. L. SOPORI u. I. J. ROSENBAUM, IEEE J. QE **9**, 29 (1973)
- [9] D. I. EVANS, S. USHIOKA u. J. D. McMULLEN, Phys. Rev. Lett. **31**, 369 (1973);
D. L. MILLS u. A. A. MARADUDIN, Phys. Rev. Lett. **31**, 372 (1973)
- [10] F. DE MARTINI, M. COLOCCI, S. E. KOHN u. Y. R. SHEN, Phys. Rev. Lett. **38**, 1223 (1977)
- [11] R. RUPPIN u. R. ENGLMAN, in Proc. of the Intern. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, Ed. G. B. WRIGHT, N.-Y., Springer (1969), p. 157.
- [12] V. L. STRIZHEVSKII u. Yu. N. YASHKIN, Phys. Status Solidi (b) **69**, 175 (1975);
N. J. LIKHOLTOV u. V. L. STRIZHEVSKII, Yu. N. YASHKIN, Kvantovaya Elektronika **3**, 157 (1976);
Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **25**, 269 (1977).
I. S. NIKOLAI u. R. LORSON, J. Phys. Chem. C: Solid Stat. Phys. **8**, 1950 (1975);
V. M. AGRANOVICH u. Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **19**, 28 (1974)
V. M. AGRANOVICH u. T. A. LESKOVA, Fiz. Tverd. Tela **17**, 267 (1975)

- [13] N. J. LICHOLIT, H. E. PONATH, V. L. STRIZEVSKII, Y. N. YASTYR, II. Allunionskonferenz „Raman-Spektroskopie“ Moskau, 1978. Thesen S. 177. Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [14] H. E. PONATH u. K. KNEIPP, Ann. Physik, Leipz. **35**, 29 (1978);
J. BERGMANN u. K. KNEIPP, Phys. Status Solidi (b) **86**, 215 (1978).
- [15] V. L. STRIZHEVSKII, V. V. OBUKHOVSKII u. H. E. PONATH, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **61**, 537 (1971);
D. N. KLYSHKO, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **64**, 1160 (1973).
- [16] L. D. LANDAU u. E. M. LIRSCHITZ, Elektrodynamik der Kontinua, Fiz. mat. Mosk. (1959).
- [17] V. L. STRIZHEVSKII u. V. V. OBUKHOVSKII, Phys. Status Solidi (b) **53**, 603 (1972).
- [18] V. V. OBUKHOVSKII u. V. L. STRIZHEVSKII, Opt. Spektrosk. **35**, 48 (1973).

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1978, berichtigt 5. 5. 1979

Anschr. d. Verf.: E. PONATH
Friedrich-Schiller-Universität
DDR-69 Jena, Max-Wien-Platz 1